

纳米材料在土壤重金属污染修复中的研究进展

王娜^{1,2,3,4,5}, 王雪^{1,2,3,4,5}

¹陕西地建土地工程技术研究院有限责任公司, 陕西 西安

²陕西省土地工程建设集团有限责任公司, 陕西 西安

³自然资源部退化及未利用土地整治工程重点实验室, 陕西 西安

⁴陕西省土地整治工程技术研究中心, 陕西 西安

⁵自然资源部土地工程技术创新中心, 陕西 西安

收稿日期: 2024年3月14日; 录用日期: 2024年3月30日; 发布日期: 2024年4月18日

摘要

重金属污染土壤修复一直是国内外环境研究者关注的重要问题之一。近年来, 纳米材料在这一领域的应用逐渐受到广泛关注。本文主要综述了纳米材料修复土壤重金属污染土壤中的应用及纳米组合技术对重金属污染土壤修复的效果, 提出了纳米材料及技术在土壤重金属污染修复中的应用及扩散能力, 为推动纳米材料制备及技术的应用提供理论支撑, 并为土壤重金属污染修复提供理论依据。

关键词

土壤, 重金属, 纳米材料, 组合技术

Research Progress of Nanomaterials in Soil Heavy Metal Pollution Remediation

Na Wang^{1,2,3,4,5}, Xue Wang^{1,2,3,4,5}

¹Institute of Land Engineering and Technology, Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

²Shaanxi Provincial Land Engineering Construction Group Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³Key Laboratory of Degraded and Unused Land Consolidation Engineering, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

⁴Shaanxi Provincial Land Consolidation Engineering Technology Research Center, Xi'an Shaanxi

⁵Land Engineering Technology Innovation Center, Ministry of Natural Resources, Xi'an Shaanxi

Received: Mar. 14th, 2024; accepted: Mar. 30th, 2024; published: Apr. 18th, 2024

文章引用: 王娜, 王雪. 纳米材料在土壤重金属污染修复中的研究进展[J]. 土壤科学, 2024, 12(2): 83-89.

DOI: 10.12677/hjss.2024.122011

Abstract

The remediation of heavy metal contaminated soil has always been an important issue of concern for environmental researchers both domestically and internationally. In recent years, the application of nanomaterials in this field has gradually received widespread attention. This article mainly reviews the application of nanomaterials in the remediation of heavy metal contaminated soil and the effect of nanocomposite technology on the remediation of heavy metal contaminated soil. It proposes the application and diffusion ability of nanomaterials and technology in soil heavy metal pollution remediation, providing theoretical support for promoting the preparation and application of nanomaterials and technology, and providing theoretical basis for soil heavy metal pollution remediation.

Keywords

Soil, Heavy Metals, Nanomaterials, Composite Technology

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

土壤重金属污染是一个世界范围的环境问题, 其在水体或土壤中表现出强烈的毒性和高度稳定性, 不易降解等特性。它们对环境的影响能够累积并持续存在, 通过食物链逐渐富集, 最终进入人体, 对人体健康造成严重威胁。超标的水体中重金属含量会对水生植物的内部结构产生影响, 阻碍其光合作用、呼吸作用以及酶活性。此外, 对水生动物的生理代谢和生长发育也会造成不良影响, 并可能导致遗传表达的混乱[1]; 当土壤中的重金属超过安全含量时, 首当其冲受到影响的是土壤中的生物群落, 尤其是微生物, 这会严重干扰土壤微生物的多样性, 使其物种变得单一, 种群之间的关系变得模糊。重金属进入植物并在其中积累, 对植物造成毒害, 这会引起植物生长受阻, 导致株高、根系、茎干和叶片的形态结构发生变化[2], 同时, 重金属会降低植物内部酶的活性, 导致植物生长受阻或者出现叶片失绿等现象, 从而影响作物的产量和品质, 造成产品污染和减产[3]。重金属通过消化系统、呼吸系统和皮肤等途径进入人体, 对人体健康带来多方面的危害。尽管某些重金属是人体所需微量元素, 但无论何种情况, 一旦其在生物体内积聚超过正常生长发育所需的最高容许浓度, 或者出现形态和化学价态的变化, 都会对人体造成毒性影响。重金属在人体内的积累会显著干扰新陈代谢, 引发暂时或持久的病理损害, 甚至危及生命。

土壤修复技术包括物理修复法、化学修复法和生物修复法, 但物理和化学修复法存在成本高、能耗大、对土壤有机质破坏以及对生态系统造成一定破坏等缺陷。近年来, 主要用于土壤重金属污染修复的技术是植物修复法, 植物修复利用超累积植物的富集特性, 将土壤中的重金属污染物转移、转化、容纳到植物体内, 从而使污染物减量化、稳定化, 降低毒物质浓度, 以达到修复土壤的目的。纳米技术的发展给土壤重金属污染的植物修复带来了希望。纳米材料的种类包括碳基、无机、有机和复合纳米材料, 其中大多数可分为四类。由于纳米尺寸效应的存在, 纳米材料的表面与界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等都会发生变化。纳米材料表面拥有大量活性位点, 因此具有很强的吸附

活性。目前, 治理土壤重金属污染的纳米材料种类繁多, 例如碳纳米管、石墨烯、纳米金属氧化物 TiO_2 、纳米零价铁等。因此在土壤重金属修复中扮演着日益重要的角色[4] [5]。

2. 纳米材料类型及应用概况

2.1. 碳基纳米材料

碳基纳米材料是一类以碳元素为主要组成成分的纳米材料, 包括碳纳米管(CNTs)、石墨烯、纳米金刚石等。碳纳米管是由一层或多层碳原子以六角形排列而成的管状结构, 具有优异的导电性和机械强度, 在电子器件、传感器、材料增强等领域有广泛应用。石墨烯是由单层碳原子构成的二维晶体结构, 具有高导电性、高导热性和高机械强度, 被认为是未来电子器件、透明导电膜、催化剂等领域的重要材料。

首先, 碳基纳米材料如碳纳米管和石墨烯具有优异的吸附性能和高比表面积, 能够有效吸附土壤中的重金属离子, 降低其浓度, 这种吸附作用可有效减少土壤中重金属的活性, 防止其进入植物体内, 从而减少了对生态系统和人体健康的危害。其次, 碳基纳米材料具有良好的导电性和催化活性, 可用于电化学修复技术中, 通过将碳纳米材料修饰于电极表面, 可以提高电极的吸附和电化学还原效率, 促进土壤重金属离子的还原和固定, 从而实现土壤重金属的有效修复。此外, 碳基纳米材料还可以作为植物修复技术的辅助材料, 通过与植物根系相互作用, 促进植物对土壤中重金属的吸收和转运, 提高植物的重金属耐受性和修复效率。

除了作为修复剂外, 碳基纳米材料还可以作为载体或催化剂, 用于植物修复技术中。通过将碳基纳米材料修饰于植物根系或叶片表面, 可以增加植物对重金属的吸附能力, 促进植物的生长和代谢, 提高植物修复效率。同时, 碳基纳米材料的导电性和催化活性也可以用于促进土壤中微生物的代谢和降解作用, 加速土壤中重金属的转化和迁移过程。

2.2. 金属氧化物纳米材料

金属氧化物纳米材料包括氧化锌、氧化铁、二氧化钛等, 具有较高的表面积和丰富的表面活性位点, 可用于光催化、环境治理、生物医药等领域。例如, 纳米二氧化钛被广泛应用于光催化降解有机污染物、太阳能电池、自洁涂料等方面。

金属氧化物纳米材料如氧化铁、氧化锌、二氧化钛等具有高比表面积和丰富的活性位点, 能够有效地吸附土壤中的重金属离子, 这种吸附作用可以降低土壤中重金属离子的浓度, 减少其对生态系统和人体健康的危害。其次, 金属氧化物纳米材料还具有良好的催化性能, 在土壤中可以促进重金属离子的还原和固定。例如, 氧化铁纳米颗粒可作为高效的 Fenton 催化剂, 促进土壤中重金属的氧化还原反应, 将其转化为较为稳定的形态, 降低毒性。此外, 二氧化钛纳米材料可利用其光催化性能, 在光照条件下降解有机污染物, 同时还可与重金属形成络合物, 使其转化为难溶或不溶的沉淀, 从而有效地修复土壤重金属污染。

金属氧化物纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用可以采用多种方式。可以直接将金属氧化物纳米颗粒添加到受污染的土壤中, 通过物理吸附和化学反应, 将重金属离子固定在材料表面或孔隙中, 达到减轻污染程度的目的。金属氧化物纳米材料可以与其他修复剂结合使用, 形成复合修复剂, 提高修复效率和持久性。例如, 将氧化铁纳米颗粒与有机酸或螯合剂复合使用, 可以提高其对重金属离子的选择性吸附能力, 降低其与土壤中其他成分的竞争。此外, 金属氧化物纳米材料还可以与微生物相结合, 构建纳米复合材料, 用于微生物修复技术中, 提高微生物对土壤中重金属的吸附和降解能力, 加速修复过程。

2.3. 有机纳米材料

有机纳米材料是由有机分子组成的纳米结构, 包括有机纳米粒子、有机纳米线等。这类材料在生物

医药、药物输送、生物传感等领域具有重要应用。例如, 聚合物纳米粒子可用于药物输送系统, 通过控制粒径和表面功能化, 提高药物的生物利用度和靶向性。

有机纳米材料作为一种与生物体相容性较高的材料, 具有良好的生物可降解性和生物相容性, 不会对土壤生态系统和人体健康造成不良影响。有机纳米材料具有丰富的功能基团和表面活性位点, 可用于土壤中重金属离子的吸附和配位作用, 通过表面修饰或功能化处理, 可以增加有机纳米材料与重金属之间的相互作用力, 提高其吸附和固定效率。此外, 有机纳米材料还可作为载体或催化剂, 用于植物修复技术中。通过将有机纳米材料与植物根系相互作用, 可以促进植物对土壤中重金属的吸收和转运, 提高植物的重金属耐受性和修复效率。

有机纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用可以采用多种方式。首先, 可以将有机纳米材料直接添加到受污染的土壤中, 通过物理吸附和化学配位作用, 将重金属离子固定在材料表面或孔隙中, 降低其在土壤中的活性和迁移性。其次, 有机纳米材料可以与其他修复剂结合使用, 形成复合修复剂, 提高修复效率和持久性。例如, 将有机纳米材料与生物质炭、硅胶等物质结合, 可以增加其在土壤中的分散性和稳定性, 提高修复效果。此外, 有机纳米材料还可与微生物结合, 构建纳米复合材料, 用于微生物修复技术中, 提高微生物对土壤中重金属的吸附和降解能力, 加速修复过程。

2.4. 复合纳米材料

复合纳米材料是由两种或多种不同成分组成的纳米结构, 具有多种材料的优点和功能。例如, 纳米复合材料在材料强度、导电性、光学性能等方面具有优异性能, 可用于电子器件、传感器、催化剂等领域。

复合纳米材料结合了不同种类纳米材料的优点, 具有多功能性和协同效应, 能够充分利用各种材料的特性, 提高修复效率。例如, 将金属氧化物与有机纳米材料复合, 可以结合金属氧化物的吸附和催化性能与有机纳米材料的生物相容性和生物可降解性, 实现土壤重金属的高效吸附和转化。其次, 复合纳米材料具有较大的比表面积和丰富的活性位点, 能够提高重金属离子与材料之间的接触面积和吸附效率。这种吸附作用可以有效降低土壤中重金属离子的浓度, 减少其对生态环境和人体健康的危害。此外, 复合纳米材料还具有良好的分散性和稳定性, 可在土壤中长期存在并保持其修复效果。通过合理设计和构建不同类型的复合纳米材料, 可以充分发挥各种材料的优势, 提高土壤修复效率, 保护生态环境和人类健康。随着科学技术的不断进步和对复合纳米材料性能的深入理解, 相信其在土壤修复领域将发挥越来越重要的作用。

3. 纳米材料与其他修复技术的组合

3.1. 与电动技术的组合

将电动修复技术与纳米材料联合使用, 充分利用了两种技术的优势, 取长补短, 对土壤重金属污染的修复效果更为显著。纳米材料能够通过其优异的吸附性能捕获土壤中的重金属离子, 从而降低其浓度, 减少对环境和健康的危害。与此同时, 电动修复技术中的电泳作用可以有效增强纳米材料的运输能力, 加速其在土壤中的扩散和迁移。这种联合应用的方法已经在多项研究中取得了显著的成果。

研究表明, 电动修复技术在中、粗颗粒土壤中的应用可以有效促进纳米铁等材料的扩散和迁移, 有助于提高修复效率。另外, 在黏性土壤中, 利用电动修复技术中的电渗析作用同样可以增加纳米材料的扩散和迁移^[6]。这些研究成果表明, 电动修复技术能够有效地辅助纳米材料在不同类型土壤中的运输, 从而增强了修复效果。一些研究还探索了电动修复技术与纳米材料在反应墙中的应用。例如, 利用可渗透反应墙结合电动修复技术对铬(Cr)污染土壤进行修复, 发现其对总铬(Cr)和六价铬(Cr(VI))的去除率分别可达到 19% 和 88%。这表明电动修复技术与纳米材料的联合应用在实际工程中具有较高的可行性和有

效性[7]。

电动修复技术与纳米材料的联合应用为土壤重金属污染的修复提供了一种有效的途径。通过充分发挥两种技术的优势,并结合土壤的特性和污染程度,可以实现更高效、更可持续的土壤修复效果,为解决土壤重金属污染问题提供了新的思路和方法。

3.2. 与植物修复技术的组合

植物修复系统中的纳米材料结合了促进植物生长的策略,对土壤重金属污染的修复效率发挥着重要作用。由于植物对污染物的耐受性有限,以及土壤条件对植物生长的不利影响,很多时候植物的生物量较低、生长速度缓慢,导致修复效果不理想。为了解决这一问题,研究人员通过引入一些促进植物生长的策略,如接种植物生长促进根细菌(PGPR)、应用植物生长调节剂和使用转基因植物等,来增强植物的修复能力[8]。在这个过程中,纳米材料被证明能够促进植物生长,如石墨烯、碳纳米管、银(Ag)纳米粒子、氧化锌(ZnO)纳米粒子、纳米零价铁(nZVI)粒子和上转换纳米粒子等[9]。这些纳米材料通过不同的机制促进植物的生长。例如,研究表明,石墨烯可作为纳米肥料和农药,提高植物的生长速率;而碳纳米管能够激活植物的生殖系统,从而促进植物的生长。纳米材料还可以通过促进水和养分的吸收、提高光合速率、调节土壤微生物群落以及减轻非生物胁迫等途径加快植物生长。

联合使用植物修复技术与纳米材料,不仅可以有效降低重金属对植物的毒性,还能进一步提高植物对重金属的吸收能力。如图1研究显示,在大豆种植土壤中添加纳米TiO₂,可以有效提高大豆植物组织叶绿体光适应及电子传输的能力,促进大豆更好吸收镉(Cd)。此外,施加时间和不同类型的纳米材料也会影响联合技术的修复效果。例如,在被铅(Pb)污染的土壤中添加纳米炭黑和纳米羟基磷灰石,发现添加纳米材料的重金属修复效果显著高于不添加的情况,而不同的纳米材料也会导致不同的效果[10]。

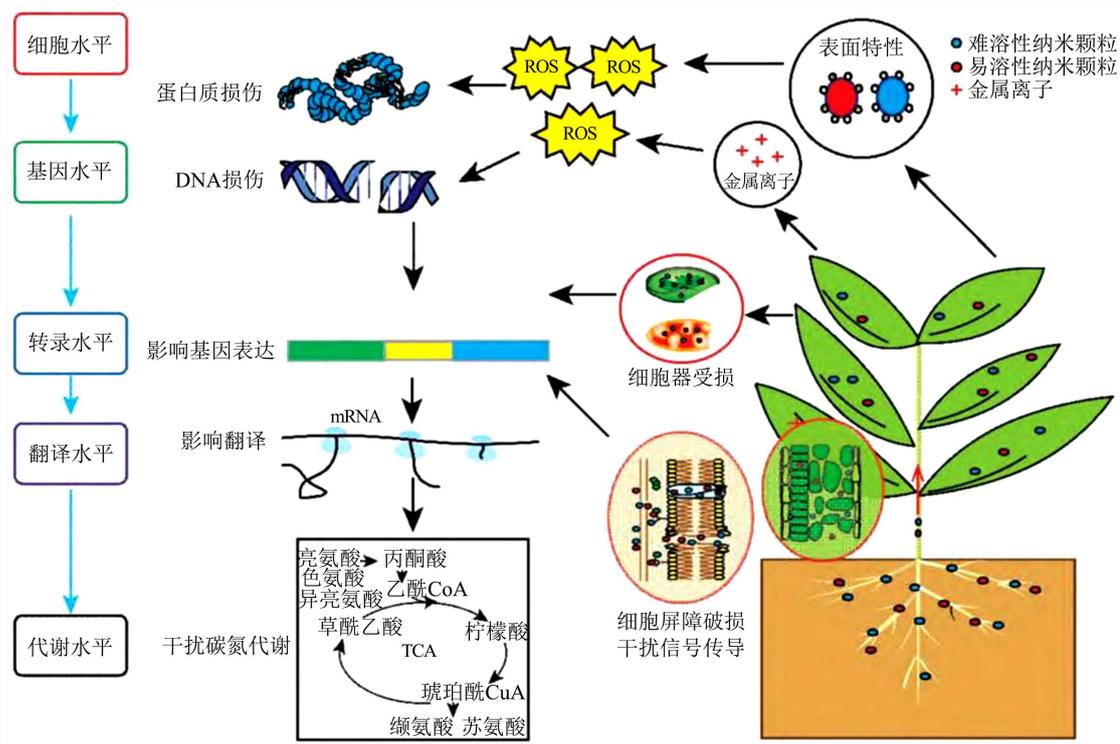


Figure 1. Interaction between nanomaterials and plants

图1. 纳米材料与植物的相互作用

4. 结论与展望

纳米材料在重金属污染土壤中的修复难度较大, 其在环境保护中扮演着重要的角色。一系列研究证实, 纳米材料由于其特殊的性质, 其在生理、生化、营养和遗传水平上对植物系统均可产生有益或有害的影响。因此, 对纳米材料进行研究时应更多的关注其对环境的风险, 在植物修复中使用纳米材料需受到监管, 尽可能的减少他们的风险并最大限度的利用他们。

在土壤重金属修复领域, 纳米材料已经显示出了良好的潜力和效果, 但未来的研究仍需加强以下几个方面。

(1) 需要进一步研发新型的纳米材料以及对其进行改性, 以提高其在土壤中对重金属的修复能力。同时, 需要关注纳米材料的稳定性和生产成本等问题, 以确保其在实际应用中的可行性和经济性。

(2) 需要提高纳米材料在土壤中的传输和扩散能力。与水体环境相比, 土壤中的纳米材料迁移和扩散受到更多因素的影响。因此, 需要探索改进纳米材料的传输和扩散机制, 通过改性等手段, 使其在土壤中能够更有效地传输和扩散, 从而实现更好的土壤重金属修复效果。

(4) 当前, 大多数关于纳米材料在土壤重金属修复中的研究主要集中在探索其修复效率以及在土壤环境中的作用效果, 而对于纳米材料在修复过程中的机理研究相对较少。此外, 对纳米材料在土壤中的环境行为以及其对土壤微生物、植物等的影响方面的研究也相对不足。近年来, 一些研究者开始关注纳米材料对高等植物、土壤微生物的生物毒性以及对含有纳米材料的土壤溶液及土壤渗滤液危害的风险评估。然而, 这些研究仍然存在不足, 特别是在长期监测与评估方面。

(5) 未来的研究需要更加深入地探索纳米材料在土壤修复过程中的作用机理, 同时加强对纳米材料在土壤环境中行为的监测与评估, 特别是对土壤微生物、植物等生态系统的长期影响的研究。这样可以更全面地了解纳米材料在土壤修复中的作用机制和潜在风险, 为其在实际应用中的合理利用提供科学依据。

基金项目

陕西省创新能力支撑计划项目(2023KJXX-123)。

参考文献

- [1] 陈倩. 环境重金属污染的危害及环境修复研究[J]. 环境与发展, 2018, 30(8): 52+54.
<https://doi.org/10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2018.08.032>
- [2] 王圣瑞, 颜昌宙, 金相灿, 等. 关于化肥是污染物的误解[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 799-802.
<https://doi.org/10.3321/j.issn:0564-3945.2005.05.036>
- [3] 孙小菊. 土壤中重金属污染的特征与治理措施研究[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(4): 144-145+151.
- [4] Ju, Y., Huang, C., Sun, Y., et al. (2017) Nanogeosciences: Research History, Current Status, and Development Trends. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **17**, 5930-5965. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14436>
- [5] Su, C. (2017) Environmental Implications and Applications of Engineered Nanoscale Magnetite and Its Hybrid Nanocomposites: A Review of Recent Literature. *Journal of Hazardous Materials*, **322**, 48-84.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.060>
- [6] Chowdhury, I., Cwiertny, D.M. and Walker, S.L. (2012) Combined Factors Influencing the Aggregation and Deposition of Nano-TiO₂ in the Presence of Humic Acid and Bacteria. *Environmental Science & Technology*, **46**, 6968-6976.
<https://doi.org/10.1021/es2034747>
- [7] Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B., et al. (2013) Enhanced Transport and Transformation of Zerovalent Nanoniron in Clay Using Direct Electric Current. *Water Air and Soil Pollution*, **224**, Article Number 1710.
<https://doi.org/10.1007/s11270-013-1710-2>
- [8] 韩莎莎, 柳婧, 赵焯, 等. 复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 2104-2109.
- [9] 崔岩山, 王鹏飞, 琚宜文. 纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1737-1745.

- [10] Wei, L., Wang, S., Zuo, Q., *et al.* (2016) Nano-Hydroxyapatite Alleviates the Detrimental Effects of Heavy Metals on Plant Growth and Soil Microbes in e-Waste-Contaminated Soil. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **6**, 760-767. <https://doi.org/10.1039/C6EM00121A>